# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-059840

(43) Date of publication of application: 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C08J 3/16

// C08L101:00

(21)Application number : 06-223953

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing:

26.08.1994

(72)Inventor: KAMIYAMA MIKIO

HAYASHI KENJI KIKUCHI TOMOE

# (54) NONSPHERICAL POLYMER PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain polymer particles having a narrow particle size distribution and suitable for a toner etc.. by treating a liq. dispersion of particles of a polymer having ionically dissociatable groups (e.g. acrylic acid groups) with an electrolyte, a solvent, and a nonionic surfactant to form agglomerates and thermally fusing the particles in the agglomerates. CONSTITUTION: Nonspherical polymer particles are formed by treating a liq. dispersion of particles of a polymer (A) having ionically dissociatable groups with an electrolyte (B) in a concn. higher than the critical agglomeration concn. of the dispersion, an org. solvent (C) infinitely sol. in water and a nonionic surfactant (D) to form agglomerates and thermally fusing the particles in the agglomerates. Component A is obtd. e.g. by copolymerizing a monomer having a carboxyl, sulfo, or amino group, etc., pref. by emulsion polymn.. and may be compounded with a pigment, a dye, etc., if required. Component B is pref. a salt of a monovalent metal. Component C is pref. methanol, etc. Using component D in a concn. higher than one-half the critical micelle concn. prevents excess agglomeration. The nonspherical polymer particles, having a narrow particle size distribution, is suitably used for an electrophtographic toner and a carrier for a physiologically active substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3415939

[Date of registration]

04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



報(4) ধ 盐 华 噩 么 (22) (19) 日本国物許庁 (JP)

(11) 特許出職公開報与

特開平8-59840

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

技格表示箇所

F

广内整理番号

(1) (1) (1)

3/16 C08L 101:00

C081

51) Int Q.

**解資額収 未確収 額収扱の数11 FD** 

			The second secon
(21)出现每号	<b>69回平6-223963</b>	(71) 出題人 000001270	000001270
			コニカ株式会社
(22) 出耳目	平成6年(1994)8月26日		東京都新馆区西新馆1丁目26番2-
		(72) 発明者	神 日 野大
			東京都日野市さくら町1番地 コニ
			会社内
		(72) 発明者	林 鹿巴
			東京都日野市さくら町1番地 コ
			会社内
		(72) 発明者	新地 超江
			東政都日野市さくら町1曲地 コニ
			会社内
		(74) 代理人	<b>弁理士 岩間 芳雄</b>

# [24] [要約]

法、並びに、頗料、帶電制御剤、定着性改良剤等の添加 カブリ、飛散等が生じにくい電子写真用トナー及び生理 括性物質を固定する表面積が大きく、かつ、反応液を通 彼した際の圧損失が小さい生理活性物質固定用担体を提 的強度を有する非球形粒子を高収率で製造できる製造方 胡を均一に分散でき、帝配分布が優れ、解像度が高く、

解する有機商媒及びノニオン界面活性剤で処理し、複数 【構成】 イオン性解離器を有する瓜合体粒子を、瓜合 **体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質、水に無限溶** 凝集粒子を構成する重合体粒子間を加熱融格する非球形 国の瓜合体粒子が会合した凝集粒子を形成し、次いで、

全13月

二力株式 コカ株式 コケ林式

# [54] [発明の名称] 瓜合体非財形粒子及びその製造方法

[目的] 小粒径であり、粒度分布が狭く、充分な機械 供すること。 位子の製造方法。

特許質水の範囲】

重合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質、水に無 複数個の重合体粒子が会合した凝集粒子を形成し、次い で、凝集粒子を構成する瓜合体粒子間を加熱融格するこ 【閻欢項1】 イオン性解離基を有する瓜合体粒子を、 限溶解する有機溶媒及びノニオン界面活性剤で処理し、 とを特徴とする非球形粒子の製造方法。

よう用いることを特徴とする請求項1配数の非球形粒子 【荫欢填2】 ノニオン界面活性剤を、散ノニオン界面 活性剤の臨界ミセル形成濃度の1/2以上の濃度になる の製造方法。

イオン解離基を有する重合体粒子が、顔 料,染料、定着性改良剤、帯電制御剤の中から選択され る少なくとも一種の成分を有する瓜合体粒子であること を特徴とする請求項1~2記載の非球形粒子の製造方 [職來項3]

/ 基、第四級アンモニウム塩基から選択される少なくと ン解離基が、カルボキシル基、スルホキシル基、ホスホ も一種のイオン解離基であることを特徴とする頃水項1 イオン解煙基を有する重合体粒子のイオ シル盐、第一級アミノ基、第二級アミノ盐、第三級アミ - 3 配戴の非球形粒子の製造方法。 [開水項4]

イオン解離基を有する重合体粒子のイオ ン解離基の一部又は全部を解離状態にすることを特徴と する間求項1~4配載の非球形粒子の製造方法。 [職水項5]

g) +50℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項 【間水項6】 加熱融着を、重合体粒子のガラス転移温 度 (Tg) -5℃乃至重合体粒子のガラス転移温度 (T ~5 記載の非球形粒子の製造方法。

【請求項7】 水に無限溶解する有機溶媒が、メタノー ル、エタノール、1ープロパノール、2ープロパノール 【間水項8】 間水項1-7配載の製造方法で得られた から選択される少なくとも一種の有機溶媒であることを 特徴とする間求項1~6記載の非球形粒子の製造方法。 非球形粒子。

【請求項9】 請求項8記載の非球形粒子を有すること を特徴とする電子写真用トナー。

【簡求項10】 関求項8記載の非球形粒子よりなるこ とを特徴とする生理活性物質固定用担体。

リセプター、デオキシリボ核酸、リボ核酸から選択され た少なくとも一種の生理活性物質であることを特徴とす 【醇求項11】 生理活性物質が、酵素、抗原、抗体、 5 請求項10記載の生理活性物質固定用担体。

[発明の詳細な説明]

粒子の製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真、静 電記録、静電印刷などにおける静電画像を現像するため [産業上の利用分野] 本発明は、非球形粒子及び非球形 のトナーの製造、生理活性物質固定化用担体に用いるに 適した非球形粒子及び非球形粒子の製造方法に関する。

8

どにおける静虹画像を現像するためのトナーは、一般的 には、各種肌合法で得られる樹脂にカーボンブラック苺 出し穀等により溶散退掉し、次いで粉砕、分扱すること [発明の背景] 従来、電子写真、静電記録、静電印刷な の着色剤、帯配制御剤、磁性体等を餃式で配合し、押し により製造されている。 【0003】また、トナーを、カーボンブラック等の着色剤、帯電制御剤、及び/又は磁性体を適宜モノマー中 とにより直接トナーを製造する方法、乳化血合により生 58号公報、特開平4-284461号公報) も提案さ へ分散混合したものを木相中に分散し、懸渇宜合するこ 成した瓜合体粒子を用いる方法(特開昭60-2203 れている。 【0004】しかしながら、樹脂等を溶験混模し、粉砕 **刺等の添加剤の分散が不均一となり、トナー粒子の帯配** ていた。更に、懸濁瓜合法で製造されるトナーは基本的 してトナーを得る方法は、トナー粒子の粒径の制御に限 界があり、小粒径のトナーを収率良く製造することが困 難であるばかりでなく、頗料、帯電制御剤、淀瘡性改良 分布がプロードになり易いという欠点を有していた。そ た。また、懸濁瓜合法によりトナー粒子を直接製造する 方法も、小粒径の粒子を得ることが困難であるばかりで なく、その粒度分布は非常に広いものとなる欠点を有し に真球状になるため、電子写真プロセスにおいてクリー の結果、解像度が低く、カブリ、飛散等が生じ易かっ ニングが困難であった。

った。更に、特開平4-284461号公報に開示され た方法は、顔科分散粒子と瓜合体粒子のゼータ電位を関 非球形粒子を得るものであるが、これらは各分散粒子の ゼータ電位を厳密に調節すること、顧料分散粒子と近合 体粒子の平均粒径には大きな遊があり、これら大粒子と 小粒子の比率を厳密に定めないと平均粒径、粒度分布の 制御が困難となってしまう。また、これら方法では強固 [0005] 一方、特開昭60-220358号公報及 所望の粒径、粒度分布にするために分級をする必要があ に一体化した非球形粒子が得難く、充分な機械的強度を び特開平4-284461号公報に開示された方法は、 真球状ではない非球形粒子を得ることが可能であるが、 粒径、粒度分布を制御することが困難で、反応終了後、 整し、顔料分散粒子と瓜合体粒子を電気的に凝集させ、

[0006]また、特顧平5-115572号明細暫に 機溶媒を加え、血合体のガラス転移温度以上の温度で加 熱融着し非球形粒子を得ることが提案されている。この は、重合体粒子分散液に、この重合体粒子分散液の臨界 凝集设度以上の凝集剤を加え、更に水に無関商解する有 方法によると上記の欠点を改容することができ、粒径、 有していない。

粒度分布の制御が容易で、しかも、充分な模様的強度を 有する粒子を得ることができるが、肌合体粒子が反応容

**習の器腔や撹拌買に凝集し易く、収率の低下をもたらし** 

彼を通彼した際、圧損失が大きくなってしまう。反応液 を通波した際の圧損失を小さくするには、球状蛋合体ビ 性物質固定用担体において、生理活性物質の固定化量を **国体の安面積を大きくするには、球状瓜合体ビーズの粒 匿を小さくすればよいが、球状肛合体ビーズの粒径を小** さくすると、担体をカラム等の反応容器に充填し、反応 した際の圧損失が小さい生理活性物質固定用担体の出現 **ーズの粒径を大きくすればよいが、それでは生理活性物** 質の固定化量が少なくなり、反応性の低下をもたらして しまう。従って、表面積が大きく、かつ、反応液を通液 **常、球状瓜合体ビーズが用いられている。これら生理店** 増やすためには担体の装面積を大きくする必要がある。 [0007] 生理活性物質を固定化する担体には、通 が求められていた。

であり、粒度分布が狭く、かつ、充分な機械的強度を有 [発明の目的] 従って、本発明の第1の目的は、小粒径 する非球形粒子を提供することにある。

[0009] 本発明の第2の目的は、小粒径であり、粒 度分布が快く、かつ、充分な機械的強度を有する非球形 粒子を高収率で製造できる製造方法を提供することにあ

布が優れ、解像度が高く、カブリ、飛散等が生じにくい **制、定格性改良剤等の添加剤を均一に分散でき、帯配分** 【0010】本発明の第3の目的は、顔料、帯電制御 電子写真用トナーを提供することにある。

[0011] 本発明の第4の目的は、生理括性物質を固 **定する袋面積が大きく、かつ、反応液を通液した際の圧** 損失が小さい生理活性物質固定用担体を提供することに

[0012]

[発明の構成] 本発明の上配目的は、

る有機溶媒及びノニオン界面活性剤で処理し、複数個の 粒子を構成する瓜合体粒子間を加熱融密することを特徴 (1) イオン性解離基を有する咀合体粒子を、肌合体粒 子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質、水に無限溶解す 11日本は日本が会合した凝集粒子を形成し、次いで、凝集 とする非球形粒子の製造方法。

(2) ノニオン界面活性剤を、散ノニオン界面活性剤の ることを特徴とする上記(1)配載の非球形粒子の製造 臨界ミセル形成濃度の1/2以上の濃度になるよう用い

くとも一種の成分を有する瓜合体粒子であることを特徴 4、定格性改良剤、荷電制御剤の中から選択される少な (3) イオン解離基を有する近合体粒子が、顔料。染 とする上記 (1) ~ (2) 記載の非政形粒子の製造方 (4) イオン解釋器を有する低合体粒子のイオン解釋器 50 ルポキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基(第

第一級アミノ苗、第二級アミノ苗、第三級アミノ苗、第 四級アンモニウム塩基から選択される少なくとも一種の が、カルポキシル猫、スルホキシル猫、ホスホシル猫、 イオン解離基であることを特徴とする上記(1)~

(3) 配載の非球形粒子の製造方法。

(5) イオン解離基を有する風合体粒子のイオン解離基 9一部又は全部を解離状態にすることを特徴とする上配 (1) ~ (4) 記載の非球形粒子の製造方法。

(6) 加熱融格を、瓜合体粒子のガラス転移温度 (T

g) - 5℃乃至重合体粒子のガラス転移温度(Tg)+ 50℃の温度範囲で行うことを特徴とする上記(1)~ (5) 配載の非球形粒子の製造方法。

ノール、1 ープロパノール、2 ープロパノールから選択 される少なくとも一種の有機溶媒であることを特徴とす (1) 水に無限溶解する有機溶媒が、メタノール、エタ 5上記(1)~(6)記載の非球形粒子の製造方法。

(8) 上記 (1) ~ (7) 記載の製造方法で得られた非 **以形粒子。** 

(9) 上記 (8) 記載の非球形粒子を有することを特徴

(10) 上記(8) 記載の非球形粒子よりなることを特 散とする生理活性物質固定用担体 とする電子写真用トナー。

(11) 生理活性物質が、酵素、抗原、抗体、リセプタ - 、デオキシリボ核酸、リボ核酸から選択された少なく とも一種の生理活性物質であることを特徴とする上記

(10) 記載の生理括性物質固定用担体。 こよって遊成された。

[0014] 先ず、本発明に用いられるイオン性解離基 水に無限溶解する有機溶媒、ノニオン界面括性剤につい を有する瓜合体粒子、瓜合体粒子を凝集させる電解質、 [0013]以下、本発明について詳しく説明する。 て順次説明する。

【0015】本発明においては、重合体粒子はイオン性 解粧芸を有している。

**- お二級アミノ 益、第三級アミノ 益、第四級アンモニ** 第一級アミノ盐、第三級アミノ基、第四級アンモニウム 【0016】イオン性解離為とは、例えば、カルポキシ **ウム塩基等のイオンに解離することができる基をいい、** 本発明においては、カルボキシル基、スルホキシル基、 ル苔、スルホキシル盐、ホスホシル苔、第一般アミノ 塩基が好ましい。

ることができる。また、イオン性解腱基を有する単量体 のエステル等に、必要に応じて他の単量体を添加し、重 合し、得られた瓜合体を加水分解することによっても得 【0017】 瓜合体粒子へのこれらイオン性解離基の導 **入は、例えば、イオン性解離基を有する単量体に、必要** に応じて他の単型体を添加し、重合することによって得 ることができる。

【0018】イオン性解離性基を有する単位体とは、カ

第四級アンモニウム塩等の基が単畳体構造中に含まれる -极アミン、第二級アミン、第三級アミン等を含む) 単量体をいう。

を含む単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マ ステル等が挙げられ、スルホン酸基を有する単畳体とし [0019] 具体例としては、例えば、カルポキシル基 1酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエ ホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシ プロピルメタクリレート、3ークロロー2ーアシッドホ ては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、2 - スルホエチルメタクリレート及びこれらの塩等が挙げ られ、リン酸基を有する単量体としては、アシッドホス イレン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ファール酸、マレイ **ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸、** スホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

あるいは任意N上で炭素原子数1~18のアルキル巷で ド、又はNを環員として有する複素環で置換されたビニ [0020] 更に、アミノ勘を有するアクリル (メタク りル)酸エステル又はアクリル(メタクリル)酸アミド ル化合物及びN, Nージアリルアルキルアミン或いはそ モノ又はジ置換されたアクリル (メタクリル) 酸アミ の第四級アンモニウム塩が挙げられる。

ヒドロキシー3 — メタクリルオキシプロピルトリメチル の具体例として、ジアルキルアミノアルキル(メタ)ア ト、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチル クリレート等)及びこれらの敵塩又は第四級アンモニウ 【0021】これらアクリル (メタクリル) 酸エステル クリレート (例えば、ジメチルアミノエチルアクリレー アミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタ ム塩、3ージメチルアミノフェニルアクリレート、2ー アンモニウム塩苺を挙げることができる。

【0022】Nを項員として有する複案環で配換された ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリ ピニル化合物及びN, Nージアリルアルキルアミン政い どニルどリジン、ビニルピロリドン、ピニルイミダゾー ル及びこれらの第四极アンモニウム塩、更に、N,N-はその第四級アンモニウム塩の具体例として、例えば、 ルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができ 【0023】更に、ピニルベンジルクロライド、ピニル も用いることが可能である。例えば、このまま共重合成 フェネチルクロライド等の活性ハロゲンを有する単量体 分として、共重合を行った後に適当なアミンを用い、3 級アミン又は第四級アンモニウム塩にすることも可能で ある。又、ジアルキルアミン或いは第四級アンモニウム 塩として共重合することもできる。例えば、ビニルベン シルクロライドにジアルキルアミンをモノマーに反応政 いは高分子反応で導入することができる。

誘導体、例えば、スチレン、ローメチルスチレン、ロー 30 ム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガ 【0024】また、他の単量体の例としては、スチレン

クロルメチルスチレン、0ークロルメチルスチレン、D - ヒドロキシスチレン、0 - ヒドロキシスチレン苺が替 メチルスチレン、ロークロルスチレン、ロークロルスチ pーエトキシスチレン、pーブトキシスチレン、2, 4 ージメチルスチレン、2,4ージクロルスチレン、ロー げられる。また、 (メタ) アクリル酸メチル、 (メタ) レン、ローメトキシスチレン、ローメトキシスチレン、 アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸nープチル、

りル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等 アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル ル等のどニルエーテル系単量体、酢酸とニルや酪酸とニ ン、インプレン、クロロプレン、ジメチルブタジエン苺 の共役ジエン類等も挙げられる。これらは必要に応じて **系単畳体、ピニルメチルエーテル、ピニルユチルエーテ** (メタ) アクリル酸2 -エチルヘキシル、 (メタ) アク の(メタ)アクリル酸エステル類も挙げられる。また、 ン、インブチレン毎のオレフィン系単量体、ブタジエ ル等のビニルエステル系単盘体、エチレン、プロピレ 単独又は二種以上で用いられる。

[0025] これら上記各種単量体は、目的に応じ、例 えば、所望のガラス転移温度、消融温度等が得られるよ うに選択される。

[0026] 本発明に係る瓜合体は、従来公知の、例え [0027] 得られた重合体が重合体粒子でない場合、 14、乳化血合法、懸濁血合法、分散血合法、沈殿血合 法、界面宜合法によって得ることができる。

得られた重合体を徴粉化することによって、重合体粒子 を得ることができる。

[0028] 本発明においては、乳化血合法により合成 [0029] 瓜合体粒子には、頗料、染料、定始性改良 剤、帯電制御剤等の種々の添加剤を混入することができ されたイオン性解離基を有する肌合体粒子が好ましい。

殺された、着色剤等を含有する瓜合体粒子を好ましく用 【0031】これら五合体粒子は、臨界ミセル形成機度 【0030】本発明の非球形粒子を虹子写真用トナーと 7142号明細盤、同5-149186号明細審尊に配 (CMC) 以上の邊度で界面活性剤を含有する水相に着 して用いる場合には、瓜合体粒子として、特願平5-4 いることができる。

色剤等を分散し、水を添加して界面活性剤の濃度を散界 面括性刺の臨界ミセル形成過度 (CMC) 以下になるよ うに希釈し、所留のイオン性解離基を有する単量体及び で温度を昇温し、重合開始剤を添加し、必要な時間瓜合 的の単型体を添加し、一定速度で撹拌しつの重合温度ま を行うことによって得ることができる。

**一面の金属、倒えば、ナトリウム、カリウム、リチウム** 等のアルカリ金属の塩、二価の金属、例えば、カルシウ [0032] 瓜合体粒子を凝集させる配解質としては、

3

**排配书8-59840** 

7、鼠母の二倍の金属の塩、鉄、アルミニウム苺の三倍 の金属の塩が挙げられる。具体的な例としては、塩化ナ トリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウ ム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガ 5。特に一個の金銭塩は、緑菜をコントロールするのに ン、塩化アルミニウム、塩化鉄等を萃げることができ

して、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブ [0033] 水に無限溶解する有機溶媒としては、瓜合 ルコール類、アセトニトリル、ジオキサン等が挙げられ 体粒子を溶解しないものの中から選択される。 具体例と エトキシエタノール、ブトキシエタノール苺の水溶性ア る。これらのうち、メタノール、エタノール、1ープロ パノール、2 — プロパノールから選択される有傚溶媒が ロパノール、tert-ブタノール、メトキシエタノール、

[0034] 本発明に用いるノニオン界面括性剤は、特 に限定されるものではなく、水溶性で且つ水に無限溶解 する有機溶媒が混和された水溶液に溶解するものであれ ばいずれでもよい。

収率が低下するのを防止する。この効果は、本発明に係 オン性界面括性剤、カチオン性界面括性剤、両性界面括 [0035] 本発明においてノニオン界面活性剤は、臨 **科及集漫度以上の電解質及び水に無限溶解する有機溶媒** の添加によって生起される凝集が過度に進行し、宜合体 位子が反応容器の壁、枕枠模等に付着し、非球形粒子の るノニオン界面括性剤以外の界面活性剤、例えば、アニ 体却では得ることができない。

子分散剤が多用されているが、一般的用いられている萵 [0036]また、固体分散粒子の分散安定化には高分 **み子分散剤は、湿度環境の変化により空気中の水分を吸** 粒子安面への吸着された木溶性瓜合体を洗浄によっ 収するので、非球形粒子を電子写真用トナーに用いる場 分子分散剤は水浴性皿合体であり、これら水溶性皿合体 て除去することは困難である。非球形粒子に残存した高 は、本発明の瓜合体粒子表面への吸塔能が大きく、ま

B度の凝集生起を防止し、高収率で非球形粒子を得るこ [0037]ノニオン界面括性剤は、これら欠点が無く とが可能である。

合、トナーの帯電性能が環境によって大きく変動してし

[0038] ノニオン界面活性剤は、一般的に、ポリエ トレングリコール型、多価アルコール脂肪酸エステル 型、多価アルコール脂肪酸部分エステル型に大別され

分と親水性成分とを有しており、疎水性成分と親水性成 [0039] これらのノニオン界面括性剤は、疎水性成 分の組み合わせによって、ノニオン界面活性剤が規定さ [0040] 親水性成分としては、例えば、ポリエチレ 50

[466]

>0]、ポリプロピレンオキシド (PO) [- (C3H6 ノールアミンに由来する成分が挙げられ、また、疎水性 **成分としては、例えば、高級アルコール、高級チオアル** コール、アルキルフェノール、ポリプロピレングリコー ル、高級脂肪酸、高級アミン、高級脂肪族アミド、油脂 リエチレンオキシド (EO) [- (C2H4O) n-、n O) n-、n>0]、グリセリン、ソルビタン、ジエタ ングリコール [HO (C2H4O) n-1C2H4OH]、ポ に由来する成分が挙げられる。

おける親木性成分と疎水性成分の組合わせとしては、下 【0041】本発明に用いられるノニオン界面括性剤に 兄のものを挙げることができる。

ポリエチレングリコールと高級脂肪酸の組合わせ

[0042]

RCOO(C,H,O),-1 C,H,COOR

RC00(C,H,O),-1 C,H,OH

高級アルコールまたはチオアルコールとポリエチレン

オキシド、ポリプロピレンオキシドの組合わせ

[0043]

2

[462]

RS(EO)(PO)H

RO(E0)(P0)H

· アルキルフェノールとポリエチレンオキシド、ポリプ ロピレンオキシドの組合わせ

[0044]

(<del>(</del>£3)

ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの組 <sup>R</sup> × 1 → 0(E0)(P0)H

[0045] [44]

HO(EO)(PO)(EO)H

高級脂肪酸とエチレンオキシド、ソルビタンエステル の組み合わせ

[0046]

高級アミンとエチレンオキシドの組み合わせ [0047]

(BO)H

高級脂肪酸アミドとエチレンオキシドの組み合わせ

CON(EO)H

(EO)H RCOK

油脂とエチレンオキシドの組み合わせ

[0049]

[4k8]

(но(во)н CH,OOCR

с**н,**0(во)н

・高級脂肪酸とグリセリンエステルの組み合わせ [0000]

CH,OOCR

снон сн,он 高級脂肪酸とソルビタンエステルとの組み合わせ

[0051] [4] 0]

高級脂肪酸とジエタノールアミンの組み合わせ CHCH,OCOR

[0052]

сн,сн,он сн,сн,он RCON

き合成品は一般的に分子畳分布を持った分岐状または直 鎖状の高級アルキル基である。また、高級アミン及び油 脂におけるRは炭素数6~22の飽和、不飽和アルキル 上記一般式中のRは、動植物油脂類に由来するものを除

蒸気圧降下法、表面張力法、色素滴定法、屈折率法、伝 [0053] 本発明における、ノニオン界面活性剤の臨 界ミセル形成濃度(以下、CMCと略配する。)は常法 に従い測定することが可能である。例えば、光散乱法、

る。本発明において、CMCは、瓜合体水性分散液に溢 た、界面活性剤のCMCは温度、共存イオン、共存有機 おいては、添加される水性分散系を基準にして求めた値 奇媒尊によって異なることが知られているが、本発明に 尊度法等により求めることができる。これら副定法は、 「改訂三版油館化学便覧」(福名 日本油化学協会、 1990年、九曾(株)発行、東京)に配近されてい 加したときの室温における濃度を基準としている。ま

【0054】以下に、本発明に用いることができるノニ オン界面活性剤の具体例を示す。なお、参考のために、 CMCの値を記載する。

(a) アルキルポリオキシエチレンエーテル類 (a-1)  $C_4H_9O-(CH_2CH_2O)_6H$ [CMC=760ミリモル/1]

(a-2) CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CHO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)

[CMC=880ミリモル/1]

(a-3) n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H [n=3: CMC=100 = 9 + n/1]

 $[n=4, 5: CMC = 90 \ge U \in h \nearrow 1]$ 

(a-4)  $n-C_8H_{17}O-(CH_2CH_2O)_nH$  $[n=6:CMC=74?9 \mp h / 1]$ 

 $[n=1:CMC=4,\ 9>1+N/1]$ 

n = 6 : CMC = 9.9 ? U + N/1[n=3:CMC=7.5≥リモル/1]

(a-5)  $n-C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_nH$ n = 9 : CMC = 13 ? 9 + 2 / 1

[n=3:CMC=0.6?9\*\*\*/1]

n=4:CMC=0.6437811]  $[n=5:CMC=0.9?J \in h/l]$ 8

 $n=9:CMC=1.\ 3>1+\nu/1$ 

(a-6) n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H  $n = 5 : CMC = 0.04 \stackrel{?}{=} 1 + \nu / 1$ 

n=6:CMC=0.0823071] $n=7:CMC=0.083JE\mu/1$ 

 $n=9:CMC=0.139\pi\nu/1]$  $n=12:CMC=0.14 \pm h/1$ 

質、水に無限溶解する有機溶媒及びノニオン界面活性剤 で処理し、複数個の重合体粒子が会合した凝集粒子を形 本発明の非球形粒子は、イオン性解離益を有する肌合体 成し、次いで、凝集粒子を構成する瓜合体粒子間を加熱 融着することにより形成されるが、イオン性解離基を有 の虹解質、水に無限溶解する有換溶媒及びノニオン界面 する近合体粒子、近合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上 粒子を、近合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解

具体的に示すが、本発明の非球形粒子の製造方法は下記 [0055]以下に、本発明の非球形粒子の製造方法の soの具体例によって限定されるものではない。 括性剤の添加順序は特に限定されない。

9

待開平8-59840

4 周平8-59840

3

[0056] 製造方法[1]

**聞合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質または配** ①イオン性解摩茲を有する国合体粒子の水性分散液に、 解留の木油液を添加する。

体粒子の水性分散液に、水に無限溶解する有機溶媒を添 ②上記虹解質が添加されたイオン性解離茲を有する重合

③上記混合液に、ノニオン界面活性剤またはノニオン界 面括性剤の水溶液を添加する。 日する。

④上配混合液を瓜合体粒子のガラス転移温度(Tg)-5 ℃乃至瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50 ℃ の過度範囲に加熱し、凝集粒子の瓜合体粒子間を加熱酸 着させ、非球状粒子を得る。

[0057] 製造方法 [2]

瓜合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質または電 ①イオン性解離基を有する皿合体粒子の水性分散液に、 解質の水溶液を添加する。

②上記電解質が添加されたイオン性解離器を有する瓜台 体粒子の水性分散液に、ノニオン界面活性剤またはノニ オン界面活性剤の水溶液を送加する。

③上記現合液に、水に無限治解する有穀溶媒を添加す

④上配混合液を置合体粒子のガラス転移温度(Tg)-5℃乃至肌合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50℃ の温度範囲に加熱し、凝集粒子の重合体粒子間を加熱酸

着させ、非球状粒子を得る。 [0058] 製造方法[3]

①イオン性解離基を有する重合体粒子の水性分散液に、 水に無限治解する有機治媒を添加する。

②上記水に無限溶解する有機溶媒が添加されたイオン性 分散液の臨界凝集濃度以上の電解質または電解質の水溶 解離基を有する瓜合体粒子の水性分散液に、瓜合体粒子 資を設加税合する。

③上配混合液に、ノニオン界面活性刺またはノニオン界 固括性剤の水溶液を浴加する。

①上記混合液を瓜合体粒子のガラス転移温度(Tg)-の温度範囲に加熱し、凝集粒子の瓜合体粒子間を加熱酸 5 七乃至瓜合体粒子のガラス転移温度(Tg)+50 七 着させ、非球状粒子を得る。

[0059] 製造方法[4]

①イオン性解離基を有する肌合体粒子の水性分散液に、 水に無限治解する有機溶媒を添加する。

②上記水に無限溶解する有傚溶媒が添加されたイオン性 面括性刺またはノニオン界面活性剤の水溶液を添加混合 解離茲を有する肛合体粒子の水性分散液に、ノニオン界

③上記混合液に、瓜合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上 の配解質または電解質の水溶液を添加する。

5 ℃乃至瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50℃ ∞ ①上配限合液を肌合体粒子のガラス転移温度 (Tg) -

の湿度範囲に加熱し、凝集粒子の重合体粒子間を加熱酸 着させ、非球状粒子を得る。

[0060] 製造方法[5]

ノニオン界面活性剤またはノニオン界面活性剤の水溶液 ①イオン性解離基を有する肌合体粒子の水性分散液に、 を添加する。

②上記ノニオン界面括性剤が添加されたイオン性解離基 を有する瓜合体粒子の水性分散液に、瓜合体粒子分散液 の臨界凝集濃度以上の電解質または電解質の水溶液を添

2

③上配現合液に、水に無限溶解する有機溶媒を添加す

③上記混合液を重合体粒子のガラス転移温度(Tg)-5 ℃乃至重合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50 ℃ の温度範囲に加熱し、凝集粒子の瓜合体粒子間を加熱酸 着させ、非球状粒子を得る。

[0061]製造方法[6]

ノニオン界面括性剤またはノニオン界面括性剤の水溶液 ①イオン性解離基を有する重合体粒子の水性分散液に、

を添加する。

②上記ノニオン界面活性剤が添加されたイオン性解離基 を有する蜤合体粒子の水性分散液に、水に無限溶解する

③上記現合液に、重合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上 有傚溶媒を添加混合する。

③上配混合液を瓜合体粒子のガラス転移温度(Tg)-5 C乃至瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50 C の温度範囲に加熱し、凝集粒子の重合体粒子関を加熱融 の電解質または電解質の水溶液を添加する。 着させ、非球状粒子を得る。

[0062]製造方法[7]

**宜合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質と水に対** して無限商解する有機溶媒の混合物又は散混合物の水溶 ①イオン性解離基を有する国合体粒子の水性分散液に、 資を設計する。

②上記現合液に、ノニオン界面活性剤またはノニオン界 面活性剤の水溶液を添加する。

5 C乃至瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50 C ③上記混合液を瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) ー の温度範囲に加熱し、凝集粒子の瓜合体粒子間を加熱酸 着させ、非球状粒子を得る。

[0063] 製造方法[8]

**11合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質とノニオ** ①イオン性解離基を有する重合体粒子の水性分散液に、 ン界面活性剤の混合物又は散混合物の水溶液を添加す

②上記現合液に、水に対して無限溶解する有機溶媒を添

5℃乃至瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50℃ の温度範囲に加熱し、凝集粒子の低合体粒子間を加熱酸 ③上記混合液を低合体粒子のガラス転移温度(Tg)-

13

着させ、非球状粒子を得る。

[0064] 製造方法[9]

水に対して無限溶解する有機溶媒とノニオン界面活性剤 ①イオン性解離基を有する监合体粒子の水性分散液に、 の混合物又は骸混合物の水溶液を添加する。

②上記混合液に、重合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上 の電解質または該電解質の水溶液を添加する。 ③上配混合液を<u>重合体粒子のガラス転移温度(Tg)</u>ー の過度範囲に加熱し、凝集粒子の重合体粒子間を加熱脳 5℃乃至重合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50℃ 着させ、非球状粒子を得る。

(0065)製造方法(10)

して無限治解する有機治媒及びノニオン界面括性剤の混 **重合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質、水に対** ①イオン性解離基を有する頂合体粒子の水性分散液に、 合物又は散混合物の水溶液を添加する。 ②上記混合液を<u></u> 重合体粒子のガラス転移温度(Tg)-5 ℃乃至宜合体粒子のガラス転移過度 (Tg) +50 ℃ の湿度範囲に加熱し、凝集粒子の蛋合体粒子間を加熱酸 着させ、非球状粒子を得る。

[0066] 製造方法[11]

①重合体粒子分散液の臨界凝集濃度以上の電解質、水に 対して無限溶解する有機溶媒及びノニオン界面活性剤の **混合物又は眩混合物の水溶液に、イオン性解離基を有す** る風合体粒子の水性分散液を添加する。

②上記混合液を重合体粒子のガラス転移温度 (Tg) -5℃乃至瓜合体粒子のガラス転移温度 (Tg) +50℃ の温度範囲に加熱し、凝集粒子の蛋合体粒子間を加熱酸 着させ、非球状粒子を得る。

【0067】以上の操作は全て撹拌操作の下に行われ

【0068】非球形粒子の形成にあたって、 重合体粒子 は水柱分散液の形で用いられる。

【0070】ノニオン界面活性剤は、散ノニオン界面活 性剤の臨界ミセル形成濃度の1/2以上の濃度になるよ 【0069】この場合、風合体粒子のイオン解離基の一 都又は全部を解離状態にしておくことが好ましい。 **う浴缸することが好ましい。** 

合体粒子のガラス転移温度 (Tg) -5℃乃至瓜合体粒 [0071] 凝集粒子の重合体粒子間の加熱酸益は、重 子のガラス転移温度(Tg)+50℃の温度範囲で行う ことが好ましい。

い温度で乾燥することにより粉末として取り出すことが 媒、界面活性刺箏を除去し、非球形粒子が融着を起さな 濾過・洗浄を繰り返し、夾雑物、即ち、虹解質、有機商 [0072] 上記のようにして得られた非粒径粒子は、

【0073】電子写真用トナーとして本発明の非球形粒 子を用いる場合、電子写真用トナーとして必要な無機像 粒子、有機微粒子等が混合される。

8

0074] 生理活性物質固定化用担体として本発明の 非球形粒子を用いる場合、前述の如く精製し、乾燥した 非球形粒子を根衝剤水溶液中に再分散させ用いることが できる。また、さらに洗浄を繰り返し、項雑物を除去し た後に、极衝剤水溶液中に再分散させもよい。

[0075]

【奥施例】以下に、本発明を奥施例により具体的に説明 するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるも のではない。

【0076】先ず、以下の実施例で使用した重合体粒子 水性分散液を説明する。

脱気したイオン交換水250ミリリットルを入れ、ドデ ンル硫酸ナトリウム0.345g (1.196×10-3 [0077] [五合体粒子水性分散液 (PD-1)の作 成]冷却管、温度計、撹拌装置、窒素導入管をつけた内 モル)を浴解した。更に、スチレン24.23g、アク g、tertードデシルメルカプタン 0. 6 gを添加し、盟 容量500ミリリットルの4頭セパラブルフラスコに、 リル酸nーブチル4. 60g、メタクリル酸1. 84

リウム1. 01378を脱気したイオン交換水50ミリ -3モル/しであり、ドデシル強酸ナトリウムのCMCは 内温を70℃に昇温した。このままの状態で、過硫酸カ の時のドデシル硫酸ナトリウム濃度は、3.99×10 リットルに治解した頂合開始剤水溶液を浴加した。(こ お気流下、500 гр mの抗弁協成で抗持を行いつつ、 8×10-3モル/1である。)

0.3ガラスフィルターで建過を行い狙合体粒子水性分散 この状態で7時間瓜合を行った後、窒温まで冷却し、N 液 (PD-1)を得た。 [0078]光散乱電気泳動粒径固定袋屋ELS-80 0 (大塚電子工数(株)製)を用いこの瓜合体粒子水性 8020(東ソー(株)製)を用い、また、ガラス転移 温度を熱分析装置TA-50 ((株) 島津製作所製)を び分子量分布(Mw/Mn)を高速GPC袋屋HLC-0. 23 μmであった。更に広量平均分子量 (Mw) 及 分散液 (PD-1) の粒径を測定したところ平均粒径

[0079] 得られた結果を、扱1に示す。 用いて顔定した。

[0080] [瓜合体粒子水性分散液 (PD-2)の作 成] 冷却管、温度計、撹拌装置、盤紫導入管をつけた内 脱気したイオン交換蒸留水50ミリリットルにドデシル (リーガル330R、キャポット社製) 2、678を沿 硫酸ナトリウム 0.3 45gを溶解し、更にアルミニウ 容量500ミリリットルの4頭セパラブルフラスコに、 (株) 製) 0. 053gで処理したカーボンブラック ムカップリング剤(プレンアクトRALーM、味の紫

加し、超音波分散を行って得たカーボンブラック分散液 を添加した。これに、脱気したイオン交換蒸留水200

4. 238、アクリル酸nーブチル4. 608、メタク ミリリットルを加え希釈を行い、次いで、スチレン2

4 日子8-59840

9

\* 散液(P D – 2)の作成において、カーボンブラックに **変えて、シアン顔料 (KET Blue 104、大日** 本インキ化学工業 (株) 製) 、マゼンタ顔料 (PINK

g を添加し、路景気流下、500 r p mの机特速度で抗 5.3ガラスフィルターで濾過を行い置合体粒子水性分散 **申を行いつつ、内温を70℃に昇温した。このままの状** 交換水50ミリリットルに治解した重合開始剤水溶液を Jル殴1. 84g、tertードデシルメルカプタン0. 6 頭で、過硫酸カリウム1.0137gを脱気したイオン 3.99×10-3モル/しであり、ドデシル構設ナトリ この状態で7時間瓜合を行った後、超温まで冷却し、N **添加した。(この時のドデシル確設ナトリウム濃度は、** クムのCMCは8×10-3モル/1である。)

イエロー顔科 (KET Yellow 403、大日本

E02 Toner Grade、ヘキスト社製)、

インキ化学工業(株)製)を用いた他は狙合体粒子水性 分散液 (P D - 2)の作成と同様にして瓜合体粒子水性 分散液 (PD-3)、 (PD-4)、 (PD-5)を作

[0084]光散記電気泳動粒径測定装置ELS-80 0 (大塚電子工業(株)製)を用いこの瓜合体粒子水性 分散徴(P D – 3)、(P D – 4)、(P D – 5)の粒

> 0 (大塚虹子工衆(株) 製)を用いこの瓜合体粒子水性 8020 (東ソー (株) 製)を用い、また、ガラス転移 温度を熱分析袋屋TA-50 ((株) 島津製作所製)を [0081]光散乱机気泳動粒径測定接限ELS-80 0. 19 μmであった。更に近量平均分子量 (Mw) 及 V分子由分布(Mw/Mn)を高磁GPC校図HLC− 分散液 (PD-2)の粒径を測定したところ平均粒径 夜 (PD-2) を得た。

た、ガラス転移温度を熱分析磁置TA-50 ((株) 島

[0085] 得られた結果を、表1に示す。

[9800]

[長1]

**帯敷作所敷)を用い脳庇した。** 

0.28 mm、0.30 mmであった。更に重量平均分

径を測定したところ、それぞれ平均粒径0.24 mm、

子嵒(Mw)及び分子畳分布(Mw/Mn)を高速GP C按置HLC-8020 (東ソー (株) 製)を用い、ま

[0082] 得られた結果を、扱1に示す。

[P D - 4 ) 、 (P D - 5 ) の作成] 瓜合体粒子水性分本 [0083] [取合体粒子水性分散液 (PD-3)、

ガラス転移過度 62.8 81.9 62.3 62.6 81.7 9 分子量分布 OMw/Mn) 2.24 2.48 2.23 2.18 2.39 至量平均分子量  $2.6 \times 10^{\circ}$  $3.2 \times 10^{4}$  $2.6 \times 10^{\circ}$  $2.5 \times 10^{\circ}$ 4.3 × 10 (Marie 中均位值 0.23 0.19 E 3 0.24 0.28 0.30 PD - 1 PD - 6 PD - 2 PD - 3 PD - 4

に、5規定の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH= 9. 0に関盤し、肌合体中のイオン性解離基を有するメ タクリル酸ユニットを、ナトリウム塩の形にし、解離状 態にした。これを冷却管、撹拌袋匱、温度計付き500 ミリリットルの4頭セパラブルフラスコに入れ、室温下 瓜合体粒子水性分散液(P D−1)250ミリリットル 250・rpmで低控した。

[0087] ここに、塩化カリウム10. 258を50 ミリリットルの蔡留水に溶解した凝集剤水溶液を添加し た。この状態での、凝集剤濃度は0.5モル/1であ

**合の瓜合体粒子水性分散液(PD−1)における臨界凝 ∞** [0088] なお、光散乱電気泳動粒径調定装置ELS ムの液度を変化させせータ電位を測定し、ゼータ電位が 低下しだす変曲点から凝集剤に塩化カリウムを用いた場 -800 (大塚電子工業 (株) 製)を用い、塩化カリウ

ットル浴加し、次いで、ポリオキシエチレン (10) オ 【0089】更に、2 ~プロパノールを42.5ミリリ **集濃度を求めたところ、0. 12モル/1であった。** 

クチルフェニルエーテル (和光純楽工業 (株) 製) 2.

00gを蒸留水10ミリリットルに溶解した水溶液を添 [0090] なお、ポリオキシエチレン (10) オクチ ŝ

ットルであり、この状態でほぼ臨界ミセル形成濃度にな ルフェニルエーテルのCMCは0. 7g/100ミリリ [0091] 更に、撹拌しつつ内温を85℃まで昇温 し、そのまま6時間反応を続け、次いで、窒温まで下 っている。

00 ((株) 島津製作所製)を用い、得られた非球形粒 [0092] レーザー回折粒度測定装置SALD-11 子(1)の体積平均粒径(d50)及び粒度分布(σ50/ f、非球形粒子分散液を取り出した。

**d50**) の**関定を**行った。

9

[0093] 更に、フラスコ盤及び撹拌翼に固落した重

合体を回収し、先に取り出した非球形粒子分散液中の粒 子重量とから収率を算出した。

た、添加しなかった以外は上配と同様にして非球形粒子\* ルフェニルエーテル(和光純璇工衆(株)製)の添加量 【0094】更に、ポリオキシエチレン(10)オクチ を1. 50g、1. 00g、0. 50gと変更し、ま

石光 本路里 本的別 本和明 97.3 98.6 96.7 88.1 ŝ 粒度分布 (0 m/qm) 0.48 0.45 0.45 0.48 体镜平均粒锤 3 3 3 3 5.37 6.41 5.48 5.61 非缺形粒子 (1) 非球形位子(4) 非球形粒子 (2) 非球形位子 (3)

粒子(1)~(4)は粒度分布が非常に狭く、更に、収 数2の結果から、本発明の方法に従って作成した非球形

(5) は、粒度分布は本発明と同等に狭いものである 率が良好なことが分かる。一方、比較の非球形粒子

が、収率が落ちることが分かる。 [0097] 実施例2

~(P D — 5)を用い、また、使用するノニオン界面括 性剤を表3に示すノニオン界面活性剤に代え、ノニオン に代え、表3に示す塩合体粒子水性分散液 (PD-2) 実施例1において、重合体粒子水性分散液 (PD-1)

界面活性剤の使用盘を表3に示すようにした以外は奥協 例1と同様にして非球形粒子 (6)~ (21)を作成し

규 참

79.3

0.48

5.42

年球形粒子 (5)

【0098】なお、塩化カリウムを用いた場合の、 低合 体粒子水性分散液 (PD-2)~(PD-5) における 臨界凝集濃度は、それぞれの、10モル/リットル、 0. 11モルノリットル、0. 09モルノリットル、

0. 13モル/リットルであった。 [0099]

\* (2)、(3)、(4)、(5) 作成し、それぞれにつ いて、上記と同様にして体積平均粒径及び粒度分布の調

[0095] 得られた結果を扱2に示す。

[9600] [表2]

定し、また、収率の固定を行った。

61

8

	水性分散散 No.	水柱分数数 留化力リウム 濃度 No. (モル/1)	界面居住剤	界面格供表 数自由 G_100mD	
<b>新母形位子</b> (8)	PD - 2	9.0	ポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテル	1.0	本発明
外球形位子 (7)	PD - 8	0.5	ポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテル	1.5	本兒明
<b>新球形位于</b> (8)	PD - 4	0.8	ポリオキシエテレン(10) オクチルフェニルエーチル	2.0	本発明
<b>新雄形粒子</b> (9)	PD - 6	9.0	ポリオキシエチレン(10)	3.0	本紹明
<b>卯</b> 味恵粒子 (10)	PD - 3	9.0	н (очнэ чэ) очн чэм	2.6	本妈明
<b>卵球形粒子</b> (11)	PD - 2	9.0	モノラウリン数ポリオキシ エチレンソルピクンエステル	2.5	本発用
<b>非政形位子</b> (12)	PD - 2	0.5	モノパルミチン酸ポリオキシ エチレンソルビタンエステル	2.5	本発明
和母形位子 (13)	PD - 2	9.0	モノステアリン酸ポリオキシ エチレンソルビタンエステル	2.5	本知明
<b>非理形位于</b> (14)	PD - 2	9.0	タチスエイを当みてなるする マチキリ ほがく トレナノギ	2.5	本発明
<b>介は形位子</b> (16)	PD - 3	0.5	ステアリン酸ポリオキシ エチレン	2.5	本紀明
<b>序译形位于</b> (18)	PD - 2	9.0	しょねモノステアリン院 エステル	2.5	本院明
的母形位子 (17)	PD - 2	9.0	ポーエリニェンス はいし (10)	2.5	本館用
<b>卵球形粒子</b> (18)	PD - 2	9.0	アルルイチ製造化イチオ	2.5	比較
<b>介以形位子</b> (20)	PD - 2	9.0	ガンドルペンセンスルホン	2.5	比較
47 建形位子 (20)	PD - 2	0.5	C.HIN(CH.),Cf	2.5	五
所 <b>证</b> 形位子 (21)	2 - Qd	0.5	ペリ・ビー ピーピー リネ	2.5	比較

[0100] [聚4] 1と同様にして体徴平均粒径及び粒度分布の測定し、ま 30 得られた非球形粒子(6)~(21)について、東施例

た、収率の副定を行った。得られた結果を要4に示す。

(12)

7

23

4 開平8-59840

파 ൽ H B 자 ૹ \*郑惠 488 本學界 \*祭事 #; ≅ 本犯明 本発用 米別班 本紹里 **米恕班** 福和 大名甲 大郑明 83 94 94 8 6 92 88 91 8 92 6 83 73 2 89 女内女子 (ca/de) 0.47 0.48 0.43 0.42 0.48 0.51 0.52 0.49 0.53 0.48 0.61 0.48 0.58 0.48 0.57 (\*\*P) 医数数件 6.15 6.66 6.32 8.38 5.18 6.73 6.48 5.02 6.32 5.92 6.03 6.13 5.33 6.28 6.37 非球形位子 (10) 非联形粒子 (11) 非球形位子 (12) 非缺形位子 (13) #琳陀拉子 (14) 非效形粒子 (15) 非政府位子(18) 非球形粒干 (17) 弗勒形粒子 (18) 非球形粒子(18) **非球形位子 (20)** 麻梨形粒子 (21) 非球形粒子 (7) 非理形粒子(8) 非球形粒子 (9) **非球形粒子(8)** 

表4の結果から、本発明の方法に従って作成した非球形 **比較の非球形粒子 (18)~ (21) は、収率が低いこ** 粒子 (6) ~ (17) は残渣が少なく、収率が高いが、 とが分かる。

及び比較の非球形粒子 (21)を濾過した後、純水を用 実施例2で得られた本発明の非球形粒子(6)~(9) (Tg) 以下の温度で乾燥し、トナー粒子とした。更 い何度も洗浄を繰り返し、各重合体のガラス転移温度 [0101] 奥施例3

グキャリアを用意し、前記トナーとトナー濃度が8%に なるよう混合し、現像剤(1)~(5)を作裂した。 \*クリル酸メチル共瓜合体でコーティングしたコーティン

82

0.51

5.62

を、低温・低温度(10℃、20RH%)及び高温・高 湿度 (40℃、80RH%) の条件において耐定した。 [0102] 得られた現像剤(1)~(5)の帯電量 結果を以下の表5に示す。 8

[0103]

共 西路米 本の日 本の歴史 本路里 12.0 お見るな 250 :2 . 5 5.0 東四・東四度 [40℃、80四円%] - 14.5 - 21.5 - 24.0 - 22.0 - 19.5 特官者 [a C/8] に、平均粒径60μmのフェライトコアをスチレンーア\* 低型·低程度 [10℃, 20RH%] - 21.6 - 28.5 - 23.0 - 24.5 - 22.0 現保机 (2) 現保拠 (4) **現像剂 (3)** 現保剂 (5) 現像類(1)

の帯電量との間の差が非常に小さいことが分かる。一方 温・低湿度の条件下での帯電量と高温高湿度の条件下で 表5の結果から、本発明の現像剤(1)~(4)は、低

比較の現像剤 (5) では帯電量の差は大きく、実際の環 境下で、電子写真方式の複写機、プリンターのトナーと

50 して用いるには問題がある。

(13)

24 \* 0 %R H ) の条件下で各 1 0 0 0 ブリントゴンコピーを 行い、最大濃度の変化を関べた。得られた結果を表らに

Ø

**東施例3で得られた現像剤(1)~(4)を用い、コニ** カU-Bix 9028 (コニカ株式会社製) でテスト [0104] 爽施例4

低湿 (10℃、20%RH)、高温·高湿 (40℃、8\* チャートを常温・常湿 (25℃、55%RH) 、低温・

[0105]

示す。

%RH)、高	、高温·高湿(40℃、8*	8 * [表6]		
	第型・帯程度 (25℃、558H%)	低温・低温度 [10℃ 2020H%]	英澄・英澄度 [40℃、802H%]	
類除剤(1)	1.35	1.37	1.33	本尧明
担保期 (2)	1.32	1.34	1.31	本犯明
祖齡和 (3)	1.38	1.38	1.36	#獨明
田保和 (4)	1.91	1.85	1.30	本紹斯

**数6に示されているように、本発明の現像剤は安定した** 

[0106] 英档例5

東協倒1で得られた非球形粒子(1)~(5)を濾過、

トルのリン酸塩模仿液 (pH=7.2) に再分散し、D 20 応を行った後、濾過し、0. 5モルノリットルのリン酸 ルコアミラーゼ固定化粒子を同爪量で、恒温ジャケット カライド水溶液 [0.5モル/リットルリン酸塩穀衝液 洗浄し、乾燥した。得られた粒子を、0. 5モルノリッ CC及びグルコアミラーゼを添加し、5℃で24時間反 塩板街液 (pH=7.2) で洗浄を行った。得られたグ 付きカラムに充填し、37℃に保遺しつつ、オリゴサッ

(pH=7.5)]を通彼した。5時間後にオリゴサッ

カライド水浴液を分取し、高透液体クロマトグラフィを 用い、生成したグルコースを定量したところ、本発明の 非球形粒子を担体として用いた場合、圧損失もなく、グ

[0107]

よりなる生理活性物質固定化用担体は、生理活性物質の 分布が狭く、機械的強度が高い粒子会合型非球形粒子を 高い収率で合成でき、また、得られた非球形粒子を含有 する電子写真用トナーは、希電分布が優れ、解像度が高 く、カブリ、飛散等が生じにくく、得られた非球形粒子 [発明の効果] 本発明によれば、粒径が制御され、粒度 ルコースへの転化率も98%と良好であった。 担特量が多く、通液の際の圧損失が小さい。

**待開平8-59840**